Epoxy resin composition, prepreg containing same and process for the producing of prepreg using same.

Publication number: JP5262903

Publication date:

1993-10-12

Inventor: Applicant: Classification:

- international:

C08G59/18; C08G59/50; C08J5/24; C08L63/00;

C08G59/00; C08J5/24; C08L63/00; (IPC1-7): C08J5/24:

C08G59/18; C08G59/50; C08L63/00

- european:

C08J5/24; C08L63/00

Application number: JP19920341521 19921127 Priority number(s): JP19910342253 19911129

Also published as:

图 EP0545640 (A1) 图 US5350826 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP5262903

PURPOSE:To provide an epoxy resin composition for prepreg having excellent curing characteristics, handleability and storage stability and to provide a prepreg produced therefrom. CONSTITUTION:The objective epoxy resin composition for cold-curing prepreg is composed of (A) 100 pts.wt. of an epoxy resin, (B) 0.5-3.0 times equivalent of a cold-curing agent having a reaction initiation temperature of 40-115 deg.C and (C) 0.2-3.0 pts.wt. of a reactive thickener (e.g. aromatic diamine and polyaminoamide) and has a viscosity of 1,000-200,000cps at 50 deg.C and >=10,000cps at room temperature (23 deg.C). The objective epoxy resin prepreg produced by using the epoxy resin composition for cold-curing prepreg contains a matrix resin composition having a viscosity of 50,000-1,500,000cps at 50 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-262903

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51) Int.Cl.5		識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
C 0 8 J	5/24	CFC	7188-4F		
C 0 8 G	59/18	NKK	8416-4 J		
•	59/50	NJA	8416-4 J		
// C08L	63: 00		8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 10 頁)

			The state of the s
(21)出願番号	特願平4-341521	(71)出願人	390022998
			東燃株式会社
(22)出願日	平成4年(1992)11月27日		東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
		(72)発明者	波 部 修
(31)優先権主張番号	特願平3-342253		埼玉県入間郡大井町西鶴ケ岡1丁目3番1
(32)優先日	平 3 (1991)11月29日		号 東燃採式会社総合研究所内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者	竹澤 誠
			埼玉県入間郡大井町西鶴ケ岡1丁目3番1
			号 東燃株式会社総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 久保田 耕平 (外2名)
	•		

(54) 【発明の名称】 低温硬化型プリプレグ用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いたプリプレグ

(57)【要約】

【目的】 硬化特性に優れ、取り扱い性及び保存安定性 にも優れたプリブレグ用エポキシ樹脂組成物、及びそれ を用いて製造したプリブレグを提供する。

【構成】 エポキシ樹脂(A) 100 重量部、反応開始温度が $40\sim115$ ℃である低温硬化剤(B) $0.5\sim3.0$ 倍当量、及び反応性増粘剤(例えば芳香族ジアミン、ポリアミノアミド等)(C) $0.2\sim3.0$ 重量部からなり、50 ℃における粘度が $1,000\sim200$,000 c p s、室温(23 ℃)における粘度が 10,000 c p s 以上であることを特徴とする低温硬化型プリプレグ用エポキシ樹脂組成物、及び該低温硬化型プリプレグ用エポキシ樹脂組成物、及び該低温硬化型エポキシ樹脂組成物を用いた、50 ℃におけるマトリックス樹脂組成物の粘度が $50,000\sim1,500,000$ c p s であることを特徴とするエポキシ樹脂プリプレグ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂(A)100重量部と、常温で潜在性を示し反応開始温度が40~115℃である低温硬化剤(B)0.5~3.0倍当量及び反応性増粘剤(C)0.2~3.0重量部からなり、50℃における粘度が1,000~200,000cps、23℃における粘度が10,000cps以上であることを特徴とする低温硬化型プリプレグ用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 シート上に、請求項1記載の低温硬化型プリプレグ用エポキシ樹脂組成物をコーティングし、片 10 側または両側から補強材を狭合しつつ50~70℃に加熱し、含浸させてなり、マトリックス樹脂組成物の50℃おける粘度が50,000~1,500,000cpsであることを特徴とするエポキシ樹脂プリプレグ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、取扱い性等の優れた低温硬化型プリプレグ用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いたプリプレグに関するものである。

[0002]

【従来の技術】エポキシ樹脂は、その硬化物の耐熱性、 弾性率、硬度および耐薬品性等に優れており、特にアラ ミド繊維、ガラス繊維及び炭素繊維などの強化繊維を使 用したプリプレグ用樹脂組成物として広く用いられてい る。このようなプリプレグは種々の技術分野において広 く用いられており、特に、ゴルフクラブシャフト、釣り 竿、テニスラケットフレーム、スキー板等の製造におい て、軽量でかつ機械的強度も高いという理由から多く利 用されている。

【0003】従来、プリプレグにはその製造法により、 プリプレグ用樹脂組成物として溶媒を用いた低粘度の含 浸液を使用するソルベント型のものと、溶媒を用いず、 ある程度の温度で流動化する高粘度のものを使用するホ ットメルト型のものと、溶媒を用いず、室温で流動性の ある低粘度の樹脂を使用する室温含浸型のものがある。 ソルペント型は溶媒を使用しているため、溶媒の残存に よるプリプレグの物性の低下や作業環境が悪いという欠 点がある。室温含浸型は初期粘度が低く均一な厚みに含 浸することができないため、表面性や取扱い性が悪く、 また1000cps程度の低粘度から100,000c ps程度の高粘度へ粘度を上昇させる必要があり、粘度 上昇巾が大きいため、反応の制御が難しく、得られるプ リプレグの物性にパラツキあるという欠点がある。ホッ トメルト型は上記の欠点を解決し、高性能のプリプレグ が得られるが、硬化に例えば130℃、2時間を要する ため、エネルギー消費が多い、熱可塑性樹脂との一体成 形が困難であるとの欠点がある。そこで硬化特性を改善 するために100℃程度で硬化するプリプレグが提案さ れたが、このプリプレグは保存性が悪いという欠点を有

たっては、硬化特性が優れた、プリプレグ用マトリックス樹脂組成物が望まれているが、該組成物の硬化剤として低温硬化剤を使用した場合は、反応温度より低い温度でコーティング、ラミネーションする必要があり、そのためにはプリプレグ製造時(50℃程度)の初期粘度はできるだけ低く、かつ、プリプレグ製造後、使用時には適当な粘度に増粘し、取り扱い性の良いマトリックス樹

【0004】しかしながら、これら全ての点を満足する プリプレグ用マトリックス樹脂組成物は未だ得られてい なかった。

[0005]

脂組成物が必要である。

【発明が解決しようとする課題】本発明は、硬化特性、 取り扱い性に優れたプリプレグ用マトリックスエポキシ 樹脂組成物、及び、それを用いた硬化特性、取り扱い 性、更には保存安定性に優れたプリプレグを提供するこ とを目的とする。

[0006]

プリプレグが提供される。

【課題を解決するための手段】本発明によれば、エポキ シ樹脂(A)100重量部と、常温で潜在性を示し反応 開始温度が40~115℃である低温硬化剤(B)0. 5~3. 0倍当量及び反応性増粘剤(C)0.2~3. 0重量部からなり、50℃における粘度が1,000~ 200,000cpsで、23℃における粘度が10, 000cps以上であることを特徴とする低温硬化型プ リプレグ用エポキシ樹脂組成物が提供され、また好まし くは前記反応性増粘剤が芳香族ジアミン又はポリアミノ アミドであることを特徴とする前記低温硬化型プリプレ グ用エポキシ樹脂組成物が提供され、更にシート上に、 前記低温硬化型プリプレグ用エポキシ樹脂組成物をコー ティングし、片側または両側から補強材を狭合しつつ5 0~70℃に加熱し、含浸させてなり、マトリックス樹 脂組成物の50℃おける粘度が50,000~1,50 0,000cpsであることを特徴とするエポキシ樹脂

【0007】即ち、本発明者らは、硬化特性、取り扱い性に優れたエポキシ樹脂から成るプリプレグ用マトリックス樹脂組成物について鋭意検討を行なった結果、硬化剤として潜在性を有する低温硬化剤を使用し、かつ、このものと反応性増粘剤を併用することにより、該マトリックス樹脂組成物は、プリプレグ製造時の初期粘度が極めて低く、硬化特性、取り扱い性が良く、そしてこのようなマトリックス樹脂組成物を用いて製造したプリプレグは使用時において適当な粘度に増粘して、取り扱い性が良く、保存安定性に優れていることを見い出し、本発明を完成するに至ったものである。

形が困難であるとの欠点がある。そこで硬化特性を改善【0008】本発明のエポキシ樹脂組成物に用いるエポするために100℃程度で硬化するプリプレグが提案さ キシ樹脂(A)は、具体例として、グリシジルエーテルれたが、このプリプレグは保存性が悪いという欠点を有 系エポキシ樹脂、例えば、ビスフェノールA、ビスフェレている。また、ホットメルト型プリプレグの製造に当 50 ノールFもしくはビスフェノールS系エポキシ樹脂、ノ

ボラック系エポキシ樹脂および臭素化ビスフェノールA 系エポキシ樹脂;環式脂肪族エポキシ樹脂;グリシジル エステル系エポキシ樹脂;グリシジルアミン系エポキシ 樹脂、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメ タン、トリグリシジルーpーアミノフェノール;および 複素環式エポキシ樹脂を挙げることができる。これら は、単独でまたは2種以上の混合で用いることができ る。

【0009】また、常温で潜在性を示し、反応開始温度が40~115℃である低温硬化剤(B)としては、例えば、特開平3-177418号記載のアミン化合物とエポキシ樹脂と尿素を加熱反応させてなる硬化剤化合物、特開昭64-70523号記載のアミン化合物をマイクロカプセル化した硬化剤等が挙げられる。なお、本発明でいう反応開始温度とは、DSCを用い、昇温速度10℃/mmで昇温し、たとえば図2に示されるような発熱曲線から求められるon set温度を意味する。

【0010】更にまた、反応性増粘剤(C)とは、プリ プレグの製造過程及び製造後のプリプレグ保管状態のよ うな常温以下の状態において、除々に反応し、プリプレ グ用マトリックス樹脂組成物の粘度を向上させ、またプ リプレグ自体のマトリックス樹脂の粘度を50000~ 1500000cps/50℃、好ましくは10000 0~100000cps/50℃程度にする作用があ るものである。このような反応性増粘剤(C)として は、芳香族ジアミンやポリアミノアミド等を使用するこ とができる。芳香族ジアミンの具体例としては、メタフ ェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミ ノジフェニルスルフォン、ジアミノジエチルジフェニル メタン等が挙げられる。ポリアミノアミドとは分子中に 30 複数の活性なアミノ基をもち、同様にアミド基を1個以 上有する化合物を意味し、通常、ポリアミンとポリカル ボン酸との縮合反応によって得られるものである。ポリ アミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリア ミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタ ミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリエチレンポリ アミンが好適に用いられる。また、ポリカルボン酸とし ては、天然の不飽和脂肪酸から作られる重合脂肪酸の 他、短鎖の二塩基酸や芳香核を有する二塩基酸、エポキ シ化不飽和脂肪酸、アルケニルコハク酸等が使用され 40 る。このようなポリアミノアミドの市販品としては、富 上化成社製のトーマイド210、215X、225X、 235A、245、ヘンケル白水社製のパーサミド10 0、115、125、140、大日本インキ社製のラッ カーマイドN-153、TD966、973等が上市さ れている。これらの具体例は、従来のエポキシ樹脂用硬 化剤として用いられているものであるが、硬化当量より 著しく少ない量しか添加していないため、硬化剤本来の エポキシ樹脂を硬化させ物性発現するという作用は発現 せず、粘度を上昇させる作用のみ発現させている。

【0011】エポキシ樹脂(A)、低温硬化剤(B)及び反応性増粘剤(C)の使用割合は次のとおりである。まず、低温硬化剤(B)の使用割合は、エポキシ樹脂(A)に対して0.5~3.0倍当量好ましくは0.7~2.5倍当量である。0.5倍当量より少ないか或いは2.0倍半量よりないた。硬化が不幸分であり、得た

~2. 5倍当量である。0. 5倍当量より少ないか或いは3. 0倍当量より多いと、硬化が不充分であり、得られたプリプレグの特性発現が不充分となる。また、反応性増粘剤(C)の使用割合はエポキシ樹脂(A)100重量部に対して0.2~3.0重量部、好ましくは0.

5~2.0重量部である。0.2重量部より少ないと効果を充分発揮することができず、一方、3.0重量部より多いと硬化反応が進行しすぎ、プリプレグとしての取り扱い性が悪くなる。

【0012】このようにして配合されたプリプレグ用マ トリックス樹脂組成物は、50℃における粘度が100 0~200000cps、好ましくは、5000~15 0000cpsを示し、取り扱い性に優れたものであ る。また、このプリプレグ用マトリックス樹脂組成物の 室温 (23℃) における粘度は10,000cps以上 好ましくは50,000以上である。室温における粘度 が10、000cpsより小さいと、シートに樹脂をコ ーティングする際に、樹脂付着を防止するために用いら れるカバーフィルムとの剥離性が悪くなり、ラミネート 時にカバーフィルムに樹脂が付着してしまい、シートを 用いるプリプレグの製造原料として用いることが困難と なる。また、本発明に係るプリプレグ用マトリックス樹 脂組成物は初期粘度150℃(樹脂組成物調整後の粘 度) が前記したように1,000~200,000cp s を示すものであるが、その粘度変化率はプリプレグ製 造後(通常、製造後、約1週間放置したプリプレグ)に おいても50倍以下の値に収まるものである。また、本 発明においてエポキシ樹脂組成物をコーティングするシ ート(支持体)としては離型紙、離型フィルム、金属箔 等が挙げられる。離型紙は、離型性があり、プリプレグ 製造工程における温度や張力に耐える耐熱性や強度があ るため好ましく使用される。このように、本発明に係る プリプレグ用マトリックス樹脂組成物は従来の室温含浸 型で用いる樹脂組成物に比べ粘度上昇巾が著しく小さい ので、ブリプレグの製造コントロールが容易であると共 に得られるプリプレグの物性のバラツキが小さく高品質 のプリプレグが得られる。

【0013】また、本発明のプリプレグに用いる補強繊維としては、例えばガラス繊維、炭素繊維、マイカ、アスペスト、合成樹脂繊維、またはこれらの織布、不織布等が挙げられる。

【0014】これら補強繊維は、前記エポキシ樹脂組成物に対して繊維含有率で20~70%使用する。

【0015】更にまた、本発明のプリプレグ用エポキシ 樹脂組成物においては酵特性を失わない程度の範囲で充 50 填剤、着色剤、希釈剤等の各種添加剤を配合してもよ

64

【0016】本発明のプリプレグを製造するには、例え ば、先ず、シートに前記エポキシ樹脂からなるプリプレ グ用マトリックス樹脂組成物をコーティングし、樹脂コ ートされたシートを製造する。次に該樹脂コートされた 2枚のシートを樹脂コート面を向い合わせて、間に補強 材を挟合しつつ、ホットプレスローラ等が加圧下に常温 ~70℃に加熱し含浸され、その後シートを除去するこ とにより目的のプリプレグを得ることができる。

成物の50℃における粘度は50000~1,500, 000cps好ましくは100,000~1,000, 000cpsである。50000cpsより低くても、 1500000cpsより高くても、プリプレグの取り 扱い性が著しく劣る。

* [0018]

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明

6

【0019】 実施例1

(プリプレグの製造(ホットメルト式)) 離型紙上に、 下記組成のプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を55℃で コーティングし、これと、補強繊維としての一方向に配 列させたガラス繊維(旭ファイバーグラス(株)製 規 格名Eガラス繊維)とを、ガラス繊維含有率50vol 【 $0\ 0\ 1\ 7$ 】得られたプリプレグのマトリックス樹脂組 10 %の割合で、 $5\ 5$ $\,$ でラミネーションし、プリプレグを 製造した。製造1週間後のプリプレグのマトリックス樹 脂組成物の、50℃における粘度は195,000cp s、室温(23℃)における粘度は測定不能(10°c ps以上)であった。

<樹脂組成>

エピコート828

60重量部

(油化シェル(株) 製のピスフェノールA系エポキシ樹脂)

エピコート1001

40重量部

(油化シェル(株) 製のピスフェノールA系エポキシ樹脂)

FXE-1000

20重量部(1倍当量)

(富士化成(株) 製の低温硬化剤、反応開始温度 92℃;図2参照)

DDM (ジアミノジフェニルメタン)

2 重量部

樹脂組成物調整直後の粘度

37, 700cps/50℃ 830.000cps/23°C

【0020】〈保存安定性、取り扱い性〉得られたプリ プレグの保存安定性、取り扱い性についてプリプレグ製

造後、常温で放置し評価した。その結果を下記表1に示※

[0021] 【表1】

	経過時間								
	製造直後 1日 2日 3日 7日 14日 1ヵ月 2ヵ月								
タック性	×	×	×	Δ	0	0	0	0	

〇…タック性良好

△…タック性余り良くない

×…タック性悪い

【0022】〈硬化特性〉パーキンエルマー社製示差走 査型熱量計DSC-7を使用して得られたプリプレグの 40 記のものを使用した以外は、実施例1と同様にしてプリ 硬化における反応率を測定した。

反応条件	反応率
70℃、5時間	95%
90℃、30分	90%

【0023】〈温度による粘度を変化〉プリプレグ用エ

<樹脂組成>

エピコート828 エピコート1001 FXE-1000

ポキシ樹脂組成物調整後、及びプリプレグ製造後1週間 経過後の、温度による粘度変化を図1に示す。

【0024】比較例1

プリプレグ用エポキシ樹脂組成物の樹脂組成として、下 プレグを製造した。製造1週間後のプリプレグのマトリ ックス樹脂組成物の、50℃における粘度は36,50 0 c p s、室温(23℃)における粘度は720,00 0 c p s であった。

60重量部

40 重量部

20重量部(1倍当量)

樹脂組成物調整直後の粘度

36, 000 cps / 50°C 720, 000cps/23℃

【0025】〈保存安定性、取り扱い性〉得られたプリ プレグの保存安定性、取り扱い性について実施例1と同 様に評価した。その結果を下記表2に示す。

* [0026] 【表2】

	経 過 時 間							
	製造直後	1日	2日	3日	7日	14日	1ヵ月	2ヵ月
タック性	×	×	×	×	×	×	×	×

【0027】〈硬化特性〉実施例1と同様であった。

【0028】比較例2

プリプレグ用エポキシ樹脂組成物の樹脂組成として、ド 記のものを使用した以外は、実施例1と同様にしてプリ※ ※プレグを製造した。製造1週間後のブリプレグのマトリ ックス樹脂組成物は50℃及び室温(23℃)では固化 しており、粘度の測定はできなかった。

<樹脂組成>

エピコート828

エピコート1001

FXE-1000

DDM

樹脂組成物調整直後の粘度

70重量部 30重量部

20重量部(0.9倍当量)

15重量部

34, 000cps/50℃ 720.000cps/23°C

【0029】〈保存安定性、取り扱い性〉得られたプリ プレグの保存安定性、取り扱い性について実施例1と同 様に評価した。プリプレグ製造直後では軟らかすぎてタ

ック性が悪く、また、1日経過後では固化してしまい、 取扱い性が悪いものであった。

【0030】実施例2

〈プリプレグの製造(ホットメルト式)〉プリプレグ用★30 ps以上)であった。

★エポキシ樹脂組成物の樹脂組成として下記のものを使用 し、コーティング温度を65℃、ラミネーション温度を 65℃とした以外は実施例1と同様にしてプリプレグを 製造した。製造1週間後のプリプレグのマトリックス樹 脂組成物の50℃における粘度は148,000cp s、室温(23℃)における粘度は測定不能(10°c

<樹脂組成>

エピコート828 エピコート1001 40 重量部

60重量部

HX-3722

30重量部(1倍当量)

(旭化成(株) 製の低温硬化剤、反応開始温度 112℃)

DDM

1 重量部

樹脂組成物調整直後の粘度・

65, 000cps/50℃

1, 200, 000cps/23°C

【0031】〈保存安定性、取り扱い性〉得られたプリ [0032] プレグの保存安定性、取り扱い性について実施例1と同 40 【表3】 様に評価した。その結果を下記表3に示す。

	経 過 時 間							
4	製造直後	1日	2日	3日	7日	14日	1ヵ月	2ヵ月
タック性	×	×	Δ	Δ	0	0	0	0

【0033】〈硬化特性〉実施例1と同様に得られたプ リプレグの硬化における反応率を測定した。 50

反応条件 反応率

90℃、1時間 90%
110℃、20分 95%

[0034] 実施例3

〈プリプレグの製造(ホットメルト式)〉プリプレグ用 エポキシ樹脂組成物の樹脂組成として下記のものを使用*

<樹脂組成>

エピコート828

エピコート1001

樹脂組成物調整直後の粘度

HX-3722

40 重量部

60重量部

30重量部(1倍当量)

10

製造した。製造1週間後のプリプレグのマトリックス樹

脂組成物の50℃における粘度は200,000cp

s、室温 (23℃) における粘度は10'cps以上で

*し、コーティング温度を65℃、ラミネーション温度を65℃とした以外は実施例1と同様にしてプリプレグを

(旭化成(株) 製の低温硬化剤、反応開始温度 112℃)

トーマイド235A(ポリアミノアミド:富士化成)

64, 000cps/50°C

1, 400, 000cps/23℃

あった。

【0035】〈保存安定性、取り扱い性〉得られたプリプレグの保存安定性、取り扱い性について実施例1と同様に評価した。その結果を下記表4に示す。

% [0036]

【表4】

	経過 時間							
	製造直後	1日	2日	3日	7日	14日	1ヵ月	2ヵ月
タック性	×	×	Δ	Δ	0	0	0	0

【0037】〈硬化特性〉実施例1と同様であった。

【0038】比較例3

プリプレグ用エポキシ樹脂組成物の樹脂組成として下記 のものを使用した以外は実施例2と同様にしてプリプレ★

<樹脂組成>

エピコート828 エピコート1001

HX-3722

DICY (ジシアンジアミド)

樹脂組成物調整直後の粘度

★グを製造した。製造1週間後のプリプレグのマトリックス樹脂組成物の、50℃における粘度は45,000cps、室温(23℃)における粘度は980,000cpsであった。

45重量部

55重量部

30重量部(1倍当量)

2 重量部

44, 500cps/50℃

960, 000cps/23 $^{\circ}$

☆【0040】

【表5】

【0039】〈保存安定性、取り扱い性〉得られたプリプレグの保存安定性、取り扱い性について実施例2と同様に評価した。その結果を下記表5に示す。

	経過時間							
	製造直後	1日	2日	3日	7日	14日	1ヵ月	2ヵ月
タック性	×	×	×	×	×	×	×	×

【0041】〈硬化特性〉実施例2と同様であった。 【0042】実施例4

プリプレグ用エポキシ樹脂組成物の樹脂組成として、下 s、室温(23℃)! 記のものを使用した以外は実施例1と同様にプリプレグ 50 ps以上)であった。

を製造した。製造1週間後のプリプレグのマトリクス樹脂組成物の50℃における粘度は380,000cps、室温(23℃)における粘度は測定不可(10°cps以上)であった

〈樹脂組成〉

エピコート828

エピコート1001

FXE-1000

DDM

3 重量部

70重量部

30重量部

12

20重量部(0.9倍当量)

樹脂組成物調整直後の粘度

12, 000cps/50℃

220, 000cps/23°C

(保存安定性、取り扱い性)

*【表6】

	経 過 時 間							
	製造直後	1日	2日	3 ⊟	7日	14日	1ヵ月	2ヵ月
タック性	×	.Δ	0	0	0	0	0	0

〈硬化特性〉

反応条件	反応率
90℃、1時間	85%
110ዮ. 204	93%

【0043】 実施例5

プリプレグ用エポキシ樹脂組成物の樹脂組成物として、 下記のものを使用した以外は実施例1と同様にプリプレ グを製造した。製造1週間後のプリプレグのマトリクス※ ※樹脂組成物の50℃における粘度は400,000cp s、室温 (23℃) における粘度は測定不可 (10,0 00,000cps以上)であった。

〈樹脂組成〉

エピコート828

エピコート1001

FXE-1000

ポリアミノアミド

60重量部

40重量部

20重量部(1倍当量)

2 重量部

樹脂組成物調整直後の粘度 36, 000 cps / 50°C

830, 000cps/23℃

〈保存安定性、取り扱い性〉

【表7】

	経 過 時 間							
	製造直後	1日	2日	3日	7日	148	1ヵ月	2ヵ月
タック性	×	×	Δ	Δ	0	0	0	0

〈硬化特性〉

反応条件	反応率
80℃、1時間	95%
110℃、20分	100%

【0044】比較例4

ビスフェノールAのジグリシジルエーテル

72.76重量%

1.4-プタンジオールジグリシジルエーテル

21.59重量%

メチレンピス(2,6-ジイソプロピルアニリン)

3. 72重量%

三弗化硼素モノエチルアミン

1.86重量%

サリチル酸触媒

0.07重量%

樹脂組成物調整直後の粘度

· 15cps/50℃ 400cps/23℃

剥離紙に上記組成の樹脂をコーティングして、直ちにラ ミネーションしようとすると樹脂粘度が低すぎ、ラミネ ーション時にカバーフィルムが剥がれず作業性が悪く、 離形紙を用いたプリプレグ製造法に適していなかった。 また、繊維を樹脂層にディッピングしてから巻き取った ものは、樹脂量のふれ幅が大きく、できたプリプレグを 成形し曲げ物性を測定したところ、物性値のパラツキが 大きかった。製造 1 週間後のプリプレグのマトリックス 10 s 、室温(2 3 $m{C}$)における粘度は 6 2 0 , 0 0 0 p樹脂組成物の50℃における粘度は50,000cp*

*s、室温 (23℃) における粘度は1,000,000 cpsであった。

14

【0045】比較例5

プリプレグ用エポキシ樹脂組成物の樹脂組成物として、 下記のものを使用した以外は実施例1と同様にプリプレ グを製造した。製造1週間後のプリプレグのマトリクス 樹脂組成物の50℃における粘度は37,000cp s であった。

〈樹脂組成〉

エピコート828 エピコート1001

FXE-1000

DDM

樹脂組成物調整直後の粘度

60重量部

40重量部

20重量部

0. 1重量部

35, 500cps/50℃

600, 000cps/23°C

〈保存安定性、取り扱い性〉

※ ※【表8】

	経 過 時 間								
	製造直後	1日	2日	3日	7日	14日	1ヵ月	2ヵ月	
タック性	×	×	×	×	×	×	×	×	

増粘効果がなかった。

【0046】比較例6

プリプレグ用エポキシ樹脂組成物の樹脂組成物として、 下記のものを使用した以外は実施例 1 と同様にプリプレ ± 30 も測定不可 (10 7 c p s 以上) であった。

★グを製造した。製造1週間後のプリプレグのマトリクス 樹脂組成物の50℃における粘度は固化し測定不可(1 0'cps以上)であり、室温 (23℃) における粘度

〈樹脂組成〉

エピコート828 エピコート1001

40重量部 FXE-1000 20重量部 DDM

樹脂組成物調整直後の粘度

4 重量部 38, 000cps/50℃

60重量部

730, 000cps/23℃

〈保存安定性、取り扱い性〉

☆ ☆ 【表9】

	経過時間								
	製造直後	1日	2日	3日	7日	14日	1ヵ月	2ヵ月	
タック性	×	×	0	×	×	×	×	×	

【0047】比較例7

プリプレグ用エポキシ樹脂組成物の樹脂組成物として、 下記のものを使用した以外は実施例1と同様にプリプレ グを製造した。製造1週間後のプリプレグのマトリクス 〈樹脂組成〉

樹脂組成物の50℃における粘度は固化し測定不可(1 0⁷ c p s 以上) であり、室温 (23℃) における粘度 も測定不可 (10'cps以上) であった。

15 エピコート828 エピコート1001 FXE-1000 DDM

60重量部 40 重量部 20重量部 10重量部

樹脂組成物調整直後の粘度

42, 000cps/50℃ 940, 000cps/23℃

〈保存安定性、取り扱い性〉

*【表10】

	経過時間								
	製造直後	1日	2日	3日	7日	14日	1ヵ月	2ヵ月	
タック性	×	×	×	×	×	×	×	×	

[0048]

【発明の効果】本発明のプリプレグ用エポキシ樹脂組成 物は、低温で速やかに硬化しうるものであり、該エポキ シ樹脂組成物の粘度を向上させたことによって取り扱い 性が優れ、しかも該エポキシ樹脂組成物、及び該エポキ シ樹脂組成物を用いて製造したプリプレグの保存安定性 20 (富士化成(株))の反応開始温度を算出するグラフで に優れるという効果がある。このものは、スキー板、ゴ

ルフシャフト等の用途に好適に使用されるものである。

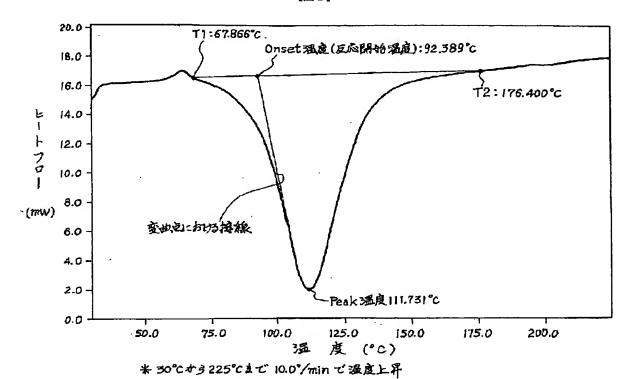
16

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で用いたマトリックス樹脂組成物の温 度による粘度の変化を示したグラフである。

【図2】実施例1で用いた低温硬化剤FXE-1000 ある。

[図2]



[図1]

